

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—166276

⑪ Int. Cl.³
C 09 D 11/10
// C 08 G 69/34

識別記号

庁内整理番号

7455—4 J

7019—4 J

⑬ 公開 昭和56年(1981)12月21日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭ 印刷インキ

⑮ 特 願 昭55—70410

⑯ 出 願 昭55(1980)5月27日

⑰ 発 明 者 川人四郎

和歌山市土佐町1丁目44番地

⑱ 発 明 者 奥村伸捷

東京都中央区京橋2丁目3番13

号東洋インキ製造株式会社内

⑲ 発 明 者 池田健二

⑳ 出 願 人 花王石鹼株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁
目1番地

㉑ 出 願 人 東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13
号

㉒ 代 理 人 弁理士 古谷馨

東京都中央区京橋2丁目3番13
号東洋インキ製造株式会社内

明 細 書

1. 発明の名称

印刷インキ

2. 特許請求の範囲

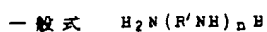
1. 4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン
をアミン当量比で60～90%含有するアミ
ノ化合物(A)と、重台脂肪酸(B)と、一般式



(Rは置換基を有することもある炭素数1～
20の飽和または不飽和のアルキル基を表わ
す)

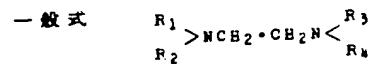
で表わされるモノカルボン酸(C)とを縮合反応
せしめたポリアミド樹脂をベヒクルとして用
いてなる印刷インキ。

2. アミノ化合物(A)中に含まれる4,4'-ジアミ
ノジシクロヘキシルメタン以外のアミノ化合
物が、



(R'は炭素数2～3のアルキレン基、nは1
～5の整数を表わす。)

で表わされるポリアルキレンポリアミン(D)及
び/または



(R₁, R₂, R₃およびR₄はそれぞれ水素原子
または2-ヒドロキシエチル基または2-ヒ
ドロキシプロピル基を表わし、R₁, R₂, R₃, R₄
の中少なくとも1つは2-ヒドロキシエチル基
又は2-ヒドロキシプロピル基である)

で表わされるアミンアダクト(E)である特許請
求の範囲第1項記載の印刷インキ。

3. ベヒクルとしてポリアミド樹脂および硝化
綿を併用する特許請求の範囲第1項記載の印
刷インキ。

8. 発明の詳細な説明

本発明は印刷インキに関し、更に詳しくはヒ
ートシールにより製袋可能な印刷フィルムに表
刷印刷を行ない、ヒートシールバーがインキ塗
膜面に当たってもインキ塗膜がヒートシールバー
に取られないような耐熱性の優れた印刷インキ

に關するものである。

せんべい、あられ等の米菓をはじめ、ビーナツツやビスケット、さらには乾物等のいわゆるドライフーズの包装には多くの機能を持つた、多層ラミネート体を使用する他に、ポリエチレン、ポリプロピレン、塩素化ビニリデンコートポリプロピレン、各種防護セロハン及びアルミ箔等の表面にインキを印刷し、裏面には何もしないか、又はパートコート剤、ホットメルト接着剤をコートしただけの比較的安価な包装材も多く使用されている。

そしてこれらの包装は、作業性の向上から高速自動製袋機の導入とともに短時間高圧シールが一般的になつて来ており、インキの耐熱性もより高いものが要求される様になつて来た。

現在これらの用途に使用される表刷印刷用の耐熱性インキとしてはポリアミド樹脂及び硝化綿を主バインダーとし、より耐熱性を向上させるべくアルキルタタネート系キレート剤を使用したインキが多く使用されている。

インキ塗膜面の光沢が損なわれてくるのでポリアミド樹脂と硝化綿の比率はまず印刷効果の第1である光沢の良さが損なわれえない比率が必要である。

又耐熱性を向上させるアルキルタタネート系キレート剤は耐熱性は向上するが、過剰に加入すると、インキの黄変及びインキ安定性が悪くなる。特にインキの状態でゲル化したり増粘してくるので添加量には限界がある。

このポリアミド樹脂と硝化綿を併用し、アルキルタタネート系キレート剤を添加した従来のインキで、ヒートシールにより製袋可能な印刷フィルムに表刷印刷を行ない、包材としヒートシールバーがインキ塗膜面に当つた場合、耐熱性が十分でなく、シール時間が1秒では130℃以上になると印刷インキがヒートシールバーに取られ商品のイメージダウンにつながる。

ヒートシールバーにインキが取られない様にする為、ヒートシール温度をこれ以下の温度とすると十分なヒートシール強度を得るにはヒ-

これに使用されている主バインダーのポリアミド樹脂は表刷インキに最も必要な条件である光沢があり、各種印刷フィルム、特にポリオレフィンフィルム、防護セロハン、塩化ビニリデンコートポリプロピレン及びアルミ箔等に対し接着の中があり、又インキの流動性、顔料分散性が良く、印刷効果にすぐれている。

反面耐熱性が十分で無く、シールバーがインキ面に当つた場合60℃～80℃程度からシールバーにインキが付着し始めるものがほとんどである。

このものは混合溶剤可溶型ポリアミドと言われ、その組成はポリアルキレンポリアミンと重合脂肪酸とモノカルボン酸の重合化合物であり、樹脂の軟化点は110±10℃の範囲に入る。

一方併用される硝化綿は耐熱性が高く、210℃以上でもシールバーに付着することはない。

この併用により耐熱性を向上させるが、硝化綿の比率を多くすると印刷フィルムへの接着性が劣化し、またポリアミド樹脂の特長であるイ-

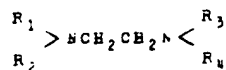
トシール時間を長くする必要があり、作業性の低下につながつたり、時にはシール条件以下の温度になりシール強度が不足する事などが起こるケースもある。

現在の所、良好な光沢、接着性を有するもので、従来のポリアミド樹脂と硝化綿を併用し、かつアルキルタタネート系キレート剤を使用するインキ組成物では130℃、1秒以上のヒートシール条件に耐えるものは無い。

本発明の目的は、耐熱性の優れたインキを開発することにより、製袋スピードを向上させ、作業能率の向上をはかるとともに、従来インキの耐熱性がなかつた為に不可能であつたデザインを可能にし又包材としてもシール温度の高い物も使用可能にすることにある。

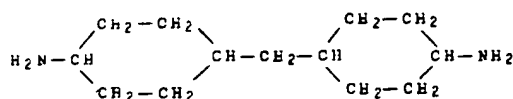
本発明の印刷インキは一般に使用されているポリアミド樹脂よりも耐熱性のあるポリアミド樹脂をベヒクルとして用いるインキである。このポリアミド樹脂は、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンをアミン当量比で60～90

含有するアミノ化合物(A)と、重合脂肪酸(B)と一般式 $RCCOH$ (Rは置換基を有することもある炭素数1~20の飽和又は不飽和のアルキル基を表わす)で表わされるモノカルボン酸(C)とを縮合反応せしめたポリアミド樹脂であり、アミン当量比で60~90%の4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンと一般式 $H_2N(RNH)OH$ (Rは炭素数2ないし3のアルキレン基、nは1ないし5の整数を表わす)で表わされるポリアルキレンポリアミン(D)及び/または一般式



(式中 R_1, R_2, R_3 及び R_4 はそれぞれ水素原子、2-ヒドロキシエチル基又は2-ヒドロキシプロピル基を表わし、 R_1, R_2, R_3 , および R_4 のうち少なくとも1つは2-ヒドロキシエチル基又は2-ヒドロキシプロピル基である)で表わされるアミンアダクト(E)との混合アミノ化合物(A)と、重合脂肪酸(B)と、モノカルボン酸(C)とを縮合反応せしめたポリアミド樹脂が特に好まし

本発明で使用する4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン(以下DDCMと略記する)はジアミノジフェニルメタンの核水素化合物であり、次の構造を有する。



環構造を有するジアミンでも、ピペラジン、キシリレンジアミン、p-フェニレンジアミン等はいづれも樹脂の軟化点を下げるので本発明の耐熱性ポリアミドには使用できない。

本発明に使用される重合脂肪酸(B)は乾性又は半乾性脂肪酸あるいはそのエステル重合によつて得られるものである。即ち重合脂肪酸とは、多不飽和脂肪酸を含む一塩基性脂肪酸あるいはそのエステルで8~24の炭素数を持つものを重合したもので、その成分として一塩基性脂肪酸、二重化重合脂肪酸、三重化重合脂肪酸等を含むものであり、その重合にあつては無触媒で高温加熱によつても得られるし、公知の酸

い。

ポリアルキレンポリアミン(D)としては、例えばエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、プロピレンジアミン、ジプロピレントリアミン、トリプロピレントトラミン等の単独又は混合物が挙げられる。

アミンアダクト(E)としては、エチレンジアミンと酸化エチレンのアダクトである2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン(別名アミノエチルエタノールアミン以下AEEAと略す)やN,N'-ジ(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン及びN,N'-ジ(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミンの単独ないしは、それらの混合物が挙げられ、更にエチレンジアミンと酸化プロピレンのアダクトである2-ヒドロキシプロピルエチレンジアミンやN,N'-ジ(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミンの単独ないしはそれらの混合物が挙げられる。しかし、入手の容易さ経済性を考えるとAEEAが推奨される。

性粘土、過酸化物等の触媒を用いての加熱によつても得ることができる。現在重合脂肪酸として市販されているものは炭素数18の不飽和脂肪酸に基づくものが多くその典型的なものは次のような組成を有するものである。

炭素数18の一塩基酸 0~5重量%

炭素数36の二塩基酸 60~100重量%

炭素数54の三塩基酸以上の酸 0~30重量%
尚上記の三塩基酸以上の酸とは上記乾性又は半乾性油脂脂肪酸あるいはそのエステル重合により三量重合脂肪酸に過量化以上に多量化された多量化重合脂肪酸を含むことを意味する。

本発明のポリアミド樹脂に用いられるモノカルボン酸(C)は、ポリアルキレンポリアミン、アミンアダクト、DDCM及び重合脂肪酸との重合反応でポリアミドが生成する反応に於ける重合停止剤の役割を果たすものであるからモノカルボン酸であることが必要で炭素数1ないし20であれば飽和であつても不飽和であつても更に置換基を有するものであつても良い。

一般にポリアルキレンポリアミン、重合脂肪酸及びモノカルボン酸とからポリアミドを合成する際、そのカルボキシル当量とアミン当量は所り違わない程度であることがその樹脂物性的に好ましい。即ち一方の当量が他方に対して余り多すぎると好ましいポリアミド樹脂を作ることとはできないが、本発明においてはカルボキシル基とアミンアダクトの水酸基が一部反応してエステル結合をつくる事から、ポリアルキレンポリアミン(D)とアミンアダクト(E)とDDCMとの和に対する重合脂肪酸(B)とモノカルボン酸(C)との和を(カルボキシル当量/アミン当量)の比で1.0~1.2の範囲としカルボキシル当量をやや多くすることが好ましい。

又、本発明においてアミノ化合物(A)はポリアルキレンポリアミン(D)とアミンアダクト(E)とDDCMとの配合割合がアミン当量比で

(D)	0~30%
(E)	0~30%
DDCM	60~90%

で従来より用いられている物より高く、インキとした場合も、シーラバーに付着する温度は110~120℃で従来のポリアミド樹脂を用いたものよりも40℃程優れている。

本発明に用いられる耐熱性の高い耐熱ポリアミド樹脂単独のベヒクルでも耐熱性の優れた印刷インキが得られるが、より好ましくは硝化綿を併用する。硝化綿の併用では硝化綿の硝化度の相違、分子量の相違によるグレードがあるが例えば旭化成工業(株)の硝化綿、H綿、L綿で各々1/2", 1/4", 1/8", 1/16"を使用しても差がなく耐熱性は向上する。又耐熱ポリアミド樹脂Aと硝化綿の比率であるが例えばH綿で1/4"の硝化綿を使用した場合、この比率が10/0~8/2のもので、白顔料及び溶性アゾ系顔料を分散した場合の光沢はあまり落ちないが、8/2の比率以上に硝化綿が併用されると、光沢が低下し表刷印刷に使用される場合の光沢としては不十分なものとなる。また硝化綿の比率が多くなるとポリオレフィンフィルム及びアルミ箔に対し、

の範囲にある事が好ましく、ポリアルキレンポリアミン(D)又はアミンアダクト(E)が30当量を超えると樹脂の軟化点が下り耐熱性が悪くなり好ましくない。しかしポリアミド樹脂のワニス安定性を実用範囲内に保つには(D)と(E)の当量を合わせて10~40当量の範囲にある事が好ましい。ここに於いてDDCMを60~90当量を使用することは本発明の必須の要件である。その理由はDDCMが60当量未満であれば十分な耐熱性が得られず、90当量を超えるとワニスの低温安定性が悪くなり常温でゲル化を起こす為、事実上耐熱性ポリアミド樹脂としての性能を発現できない。

本発明に係わるポリアミド樹脂の製造において縮合反応は既知の方法、即ちアミン成分と酸成分とを混合加熱し低酸価となるまで230±5℃で反応せしめることにより行なう。

尚、本発明に係わるポリアミド樹脂を以下において耐熱ポリアミド樹脂Aと記載する。

この耐熱ポリアミド樹脂Aの軟化点は約170℃

接着性が劣化してくる。

特に処理ポリプロピレン、処理ポリエチレン、アルミ箔には耐熱ポリアミド樹脂A/硝化綿(例としてH綿の1/4")で7/3以上に硝化綿が多くなると接着性が劣化する。

また耐熱性に関しては硝化綿が増加すれば耐熱性は向上するが光沢、接着性から耐熱ポリアミド樹脂A/硝化綿(例としてH綿1/4")で8/2の組成が表刷インキとしては最適であり、耐熱性では120℃~130℃まで耐えるものとなる。

又当該耐熱ポリアミド樹脂Aはワニスの低温安定性が非常に優れており従来のポリアミド樹脂インキに觀られた低温時のゲル化現象が大巾に改良され、-10℃程度でもゲル化しないインキを得ることができる。寒地でインキを使用するユーザーではインキをあたためず、すぐ使用出来るメリットもある。さらに耐熱性を向上させる為に、耐熱向上の添加剤として、アルキルチタネート系キレート剤を本発明の印刷イ

ンキに添加することが出来、キレート剤の増量とともに耐熱性は向上するが、白インキへの黄味の着色、インキ状態では増粘、ゲル化現象を起こすのでベヒクルに対し、5重量%以内にするのが好ましく、この併用にもない、さらに耐熱性を30～50℃向上させることができる。

一方見掛けの耐熱性を向上させる方法としてインキがシールバーに付着しないよう金属シールバーに対する剝離効果を利用する方法があり、リン酸エステル系活性剤、ジメチルシロキサン系のシリコンオイルが有効である。このものを利用することにより、インキが軟化流動しない温度まで見掛けの耐熱性を上げることができ例えば耐熱ポリアミド樹脂A/硝化綿系のインキでは光沢を保持した8/2の比率のものでも180℃の温度に充分耐える。但しこれらの添加剤はフィルムに対する接着力の低下、印刷時の発泡、ピンホール等の問題を発生することがあり、添加量には注意が必要である。本発明者

等の実験によれば、充分な剝離効果を得、又、接着力、印刷効果等問題のない添加量としてはベヒクル樹脂に対して5～10重量%であった。

次に本発明の実施例を上げ具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

尚、「部」、「%」とあるのは特に断らない限りそれぞれ重量部、重量%を示す。

実施例1

重合脂肪酸としてユニタイム22（ユニオンキャンパ社商品名、 C_{18} の一塩基酸約3%、 C_{16} の二塩基酸約7.5%、 C_{14} の三塩基酸約2.2%）、モノカルボン酸としてエトールFA-X（荒川化学工業製のトール油脂脂肪酸）とプロピオン酸、及びエチレンジアミンとAEEA（アミノエチルエタノールアミン）及びDDCM（4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン）を温度計、攪拌器、脱水管及び窒素吹込管を備えた四ツ口丸底フラスコに入れる。混合物を攪拌し温度を230℃まで上げ、内容物の着色防止の為わず

かの窒素を流し230℃で4時間保持する。その後230℃で減圧下（約100mmHg）に1時間反応し、ポリアミド樹脂を得た。

このものの仕込原料の組成及び得られた樹脂の特性を表-1に示す。尚、R-1、R-2、R-3は本発明の耐熱ポリアミド樹脂であり、R-4は一般的なポリアミド樹脂である。

表-1に示す樹脂特性のうち、軟化点はJISK2531-1960に準じ環球法で測定し、溶液はトルエン/イソプロパノール=2/1の混合溶媒を用いて35%樹脂溶液の25℃に於ける粘度をB型粘度計で測定した。

表 - 1

樹脂名	R-1	R-2	R-3	R-4
ユニタイム22	55.4	60.5	55.4	87.7
仕込 当 量 % エトールFA-X	31.2	25.7	31.2	12.3
プロピオン酸	13.4	13.8	13.4	—
エチレンジアミン	—	17.1	4.7	100
AEEA	16.6	—	14.1	—
DDCM	77.5	80.0	75.2	—
樹脂 特性 酸価	3.2	4.1	2.6	4.2
アミン価	4.5	1.7	5.5	2.2
軟化点(℃)	172	171	173	111
粘度(cps)	49	51	51	74

本発明の耐熱ポリアミド樹脂R-1、R-2、R-3と一般的なポリアミド樹脂R-4をトルエン/イソプロパノール=2/1溶媒に溶解し35%樹脂濃度の溶液をそれぞれP-1、P-2、P-3、P-4とし、一方硝化綿としてH綿の1/4をトルエン/イソプロパノール/酢酸エチル=2/1/1の混合溶媒に溶解し、21.5%不

揮発分としたもの④を作成した。

原料としては石原産業のタイベークCR-67(チタン白)を使用し、表-Ⅱの実施例1-1~1-7および比較例1-1~1-5の組成物をそれぞれボールミルに仕込み、16時間分散させ原料の最大粒径が50μ以下までにし、得られた白インキをトルエン/イソプロパノール=2/1の溶液で50cpsまで稀釈をし、175線、35μのグラビア版で処理延伸ポリプロピレンフィルム(東レトレフアンT-2535)厚さ20μに印刷し、印刷物の接着性、耐もみ性、光沢、耐熱性を調べた。試験結果は表-Ⅱに示す。

試験方法及び判定規準は次の通りである。

(i) 接着性

感圧テープによる接着性(ニチバン製セロテープ15mm使用)

印刷面が全くセロテープ側に取りられないもの……………○

印刷面の一部がセロテープ側に取りられるもの……………△

熱圧着し、それから1/2秒間後、直ちに剝離させ、印刷物を肉眼で判定する。

所定温度で印刷物が完全なもの……………○

所定温度で印刷面の一部のインキ塗膜がヒートシールテープに取りられるもの……………△

所定温度で印刷面のインキ塗膜の大半がヒートシールテープに取りられるもの……………×

印刷面の大部分がセロテープ側に取りられるもの……………×

(ii) 耐もみ性

印刷したものを両手で持ち親指と環指の間を2mm位にし、こすり合わせる様にして20回もむ

印刷面のインキ塗膜が完全なもの……………○

ひびが入っているがインキの脱落のないもの……………△

インキ脱落したもの……………×

(iii) 光沢

村上色材(株)GM-26Dにて角度60°の条件にて測定し判定

光沢があるもの……………○

光沢が中間のもの……………△

光沢がないもの……………×

(iv) 耐熱性

熱傾斜型試験機(東洋精機製作所)を用い表-Ⅱに示す所定温度で2秒/度、1/2秒間、

実施例 2

耐熱性向上に関してヒートシールバーに対する剝離効果を与える添加剤を用いて本発明の効果測定した。

実施例 1 の表 I にある実施例 1-3 及び比較例 1-4 を例にとり、インキは実施例 1 と同様の手順で作成し、実施例 1 で用いた樹脂溶液 (P-1), (P-4) および硝化綿溶液 (N) を使用した。耐熱向上剤であるアルキルチタネート系キレート剤としては松本交商 (株) のオルガチックス TC-100 を使用したが、過剰に添加するとインキが黄変する場合があるので好ましくは 1 % 以内がよい。

ヒートシールバー剝離剤として、シリコーンオイルはトーレスリコン (株) の SH200-1000 C/S (ジメチルシロキサン構造) を使用したが、使用量が多いと印刷塗膜面にピンホールが発生するので、好ましくは 1 % 以内がよい。又、リン酸エステル系活性剤は第一工業製薬 (株) のブライサーフ A-206 K を使用した。使用量によ

つては接着に影響を与えるので、好しくは 2 % 以内がよい。

使用フィルム、印刷方法、印刷物の接着性、耐もみ性、耐熱性の測定方法は実施例 1 と同様にする。

試験結果を表 IV に示す。

表 IV

		実 施 例			比 較 例		
		2-1	2-2	2-3	2-1	2-2	2-3
仕 込 み 材 質 (重 量 %)	樹脂溶液 (P-1)	48.0	48.0	48.0	—	—	—
	“ (P-4)	—	—	—	42.0	42.0	42.0
	硝化綿溶液 (N)	19.5	19.5	19.5	29.3	29.3	29.3
	溶剤：トルエン/イソプロパノール=2/1	12.5	12.5	12.5	8.7	8.7	8.7
	顔料：酸化チタン	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
添 加 剤 量 (重 量 %)	オルガチックス TC-100	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	SH200-1000 C/S	—	1.0	—	—	1.0	—
	ブライサーフ A206 K	—	—	2.0	—	—	2.0
諸 物 性	接 着 性	○	○	○	○	○	○
	耐もみ性	○	○	○	○	○	○
	印刷効果	○	○	○	○	○	○
	耐 熱 性	150℃	○	○	×	△	×
		160℃	△	○	×	×	×
		170℃	×	○	×	×	×
		180℃	×	○	×	×	×

[illegible]



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **56166276 A**(43) Date of publication of
application: **21. 12 . 81**(51) Int. Cl. **C09D 11/10**
// C08G 69/34(21) Application number: **55070410**(71) Applicant: **KAO CORP TOYO INK MFG
CO LTD**(22) Date of filing: **27 . 05 . 80**(72) Inventor: **KAWAHITO SHIRO
OKUMURA NOBUKATSU
IKEDA KENJI**(54) **PRINTING INK**

(57) Abstract:

PURPOSE: A surface printing ink, prepared by using a polyamide resin obtained by condensing a specific amino compound with a polymerized fatty acid and a monocarboxylic acid of specified formula as a vehicle, and having improved heat resistance and without peeling the ink film even with a heat-sealing bar.

CONSTITUTION: An ink prepared by using a polyamide resin obtained by condensing (A) an amino compound consisting of 4,4'-diaminodicyclohexylmethane at 60W90% amine equivalent ratio, a polyalkylenepolyamine of preferably formula I (R' is 2W3C alkylene; n is an integer 1W5) in an amount of 0W30% and/or an amino adduct of formula II (R₁, R₂, R₃ and R₄ are H, 2-hydroxyethyl or 2-hydroxypropyl) in an amount of 0W30% with (B) a polymerized fatty acid and (C) a monocarboxylic acid of the

formula RCOOH (R is 1W20C alkyl) and preferably nitrocellulose as a vehicle. The weight ratio between the polyamide resin and the nitrocellulose is preferably 10/0W8/2.

COPYRIGHT: (C)1981,JPO&Japio

